

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   4 月 2 5 日  
Date of Application:

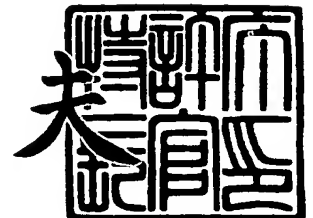
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 2 2 6 4 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 1 2 2 6 4 6 ]

出   願   人            株式会社日本触媒  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   7 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 31432

【提出日】 平成15年 4月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 43/20  
C07C 43/21

【発明の名称】 フェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する  
芳香族エーテル類の製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 長野 英明

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 久保 貴文

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 平野 喜章

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【住所又は居所】 大阪府大阪市中心区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710864

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多価フェノール類とオキシラン化合物を反応させてフェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類を合成するに当たり、

溶解度パラメーターが 7. 0 ～ 2 0. 0 の溶媒の存在下で、

4 級塩を触媒として前記反応を行うことを特徴とするフェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類の製造方法。

【請求項 2】 上記触媒は、炭素数 4 以上の炭化水素残基を有する 4 級塩である請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 上記多価フェノール類が 2 価フェノールである請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多価フェノール類とオキシラン化合物から、対応するフェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類を製造する方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

o-ヒドロキシアлкоキシフェノール類などの、フェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類は、分子内に有するフェノール性水酸基とアルコール性水酸基の特性を利用して多くの分野に適用されているが、かかる芳香族エーテル類を合成するに当たっては、種々の合成法が提案されている。

【0 0 0 3】

例えば特許文献 1 には、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノンといっ

た 2 価フェノールと、エチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを、アルカリ性環境下で反応させて、フェニルヒドロキシアルキルエーテルを合成する方法が開示されている。

#### 【0004】

また特許文献 2 には、ハロゲン化第 4 アンモニウム化合物、ハロゲン化第 4 ホスホニウム化合物および水酸化第 4 アンモニウム化合物からなる群から選ばれた触媒の存在下に、多価フェノールであるハイドロキノンに、オキシラン化合物であるエチレンオキサイドを反応させる方法が開示されている。

#### 【0005】

しかしながら、特許文献 1 や特許文献 2 に開示の方法では、2 価フェノール（ジヒドロキシベンゼン）の多くがビス（ヒドロキシアルキル）エーテル体となってしまう、反応生成物を精製してもモノ（ヒドロキシアルキル）エーテル体の収率が低いという問題があった。

#### 【0006】

##### 【特許文献 1】

特公昭 51-4977 号公報

##### 【特許文献 2】

特公昭 54-1291 号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、多価フェノール類とオキシラン化合物から、フェノール性水酸基とアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類を、高収率で簡易に製造し得る方法を提供することにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成し得た本発明の製造方法は、多価フェノール類とオキシラン化合物を反応させて、フェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類（以下、単に「芳香族エーテル類」という場合がある）を合成するに当たり、溶解度パラメーターが 7.0～20.0 の溶媒の存在下で、4 級塩を

触媒として前記反応を行うところに要旨が存在する。上記触媒としては、炭素数 4 以上の炭化水素残基を有する 4 級塩が好ましい。

#### 【0009】

上記のフェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類としては、例えば、フェノール性水酸基を有するフェニルヒドロキシアルキルエーテルが、より具体的には、*o*-ヒドロキシアルコキシフェノール類〔カテコール類のモノ（ヒドロキシアルキルエーテル）〕が挙げられる。すなわち、本発明の製造方法は、こうした化合物の製造に適している。

#### 【0010】

上記多価フェノール類としては、例えば、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンなどの 2 価フェノールが好適であり、上記オキシラン化合物としては、脂肪族アルキレンオキサイド、より具体的には、エチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドが好ましく使用される。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

本発明者等は、多価フェノール類とオキシラン化合物を反応させて芳香族エーテル類を合成するに当たり、簡易な装置によって出発物質である多価フェノール類の有するフェノール性水酸基を少なくとも 1 つ残存させること、および生成物（芳香族エーテル類）の収率を高めることを目的として鋭意検討を重ねた結果、特定の触媒と溶媒を組み合わせることで合成を行った場合には、かかる目的が高いレベルで達成されることを見出し、本発明を完成させた。以下、フェノール性水酸基の少なくとも 1 つを残存させると共に、本発明の目的生成物を高収率に合成し得る特性を、「選択性（反応選択性）」と称する場合がある。

#### 【0012】

本発明法で使用される原料（多価フェノール類およびオキシラン化合物）は、固体、液体のいずれであっても良く、形態、純度についても特に制限はない。

#### 【0013】

上記多価フェノール類とは、分子内にフェノール性水酸基を 2 以上含有する芳香族化合物を意味する。芳香族化合物とは、芳香環を有する化合物であり、芳香

環には、シクロペンタジエン環などの非ベンゼン系芳香環；ベンゼン環；ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環などの縮合芳香環；これら非ベンゼン系芳香環、芳香環あるいは縮合芳香環の1以上の炭素原子が、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などのヘテロ原子に置き換えられている複素芳香環（ピロール環、ピリジン環、チオフェン環、フラン環など）；などが含まれる。

#### 【0014】

上記多価フェノール類の具体例としては、カテコール類（カテコール、プロトカテキユ酸、クロルアセチルピロカテキン、アドレナロン、アドレナリン、アボモルフィン、ウルシオール、チロン、フェニルフルオロンなど）、レゾルシノール類（レゾルシノール、オルシン、ヘキシルレゾルシンなど）、ハイドロキノン類（2, 3, 5-トリメチルハイドロキノン、2-*t*-ブチルハイドロキノン、ホモゲンチジン酸エステルなど）などの2価フェノール；ピロガロール類（ピロガロール、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸ラウリル、没食子酸エステル、プルプロガリンなど）、フロログルシン類（フロログルシンなど）、オキシハイドロキノン類（オキシハイドロキノンなど）などの3価フェノール；ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、3, 9-ビス（1, 1-ジメチル-2（ $\beta$ -（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ）エチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ（5, 5）ウンデカン、アルミノン、アトラノリン、エリトリン、カテキン、エピカテキン、イソカルタミン、クルクミン、コクラウリン、シアニジン、シリングジン、スチルベストロール、タンニン酸エステル、ビスフェノールA、フェノールレッド、フロリジン、ヘキセストロール、ヘマトキシリン、ペラルゴニジン、モリン、レカノール酸などのビスフェノール類；1, 4-ジヒドロキシナフタレン、カルボニルJ酸、（R）-1, 1'-ビ-2-ナフトール、（S）-1, 1'-ビ-2-ナフトール、エリオクロムブラックT、 $\alpha$ -ビナフ

トール、 $\beta$ -ビナフトール、 $\gamma$ -ビナフトールなどのヒドロキシナフトレン類；  
1, 4-ジヒドロキシアントラキノン、ロイコー1, 4-ジアミノアントラキノ  
ン、ロイコー1, 4-ジヒドロキシアントラキノン、アントラヒドロキノ  
ン、アリザリン、アリザリンS、エモジン、キニザリン、ケルメス酸エステル、酸性ア  
ントラキノン染料（アリザリンサフィロールBなど）、プルプリン、プルプロキ  
サンチンなどのヒドロキシアントラセン類またはヒドロキシアントラキノン類；  
シトラジン酸；1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブ  
チルフェニル）ブタン；1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-  
-ジ-*t*-ヒドロキシベンジル）ベンゼン；アトロメンチン；アントラキノン染  
料（建て染め紫）；ウスニン酸；デヒドロウルシオール；エキノクロム；オルセ  
リン酸エステル；カルタミン；酸性媒染染料（ダイヤモンドブラックF、クロム  
ファストネビーブルB、パラチンファストブルーなど）；ジヒドロフェニルアラ  
ニンエステル；ジロホール酸エステル；デスフィニジン；ビタミンP；スルオレ  
セイン；ポリボル酸；ポリフェノール類、ノボラック樹脂、レゾール樹脂などの  
高分子多価フェノール類；などが挙げられる。

#### 【0015】

上記多価フェノール類の中でもカテコール類、レゾルシノール類、ハイドロキ  
ノン類などの2価フェノールが推奨され、例えばカテコール類が好ましく、カテ  
コールが特に好ましい。

#### 【0016】

上記オキシラン化合物とは、分子内に1以上のエポキシ環（三員環エーテル）  
を有する化合物を意味する。オキシラン化合物の具体例としては、エチレンオキ  
サイド、プロピレンオキサイド、イソブチレンオキサイド、2, 3-ブチレンオ  
キサイド、ペンチレンオキサイドなどの脂肪族アルキレンオキサイド；スチレン  
オキサイドなどの芳香族アルキレンオキサイド；シクロヘキセンオキサイド；エ  
ピクロルヒドリン；などが挙げられる。これらのオキシラン化合物は、1種単独  
で使用しても良く、2種以上を併用してもよい。上記のオキシラン化合物の中  
でも、脂肪族アルキレンオキサイドが好ましく、エチレンオキサイドまたはプロピ  
レンオキサイドが特に好ましい。



## 【0017】

本発明法で使用する触媒は、4級アンモニウム塩および／または4級ホスホニウム塩などの4級塩である。これらの触媒を用いて、多価フェノール類とオキシラン化合物から上記芳香族エーテル類を合成した場合には、高収率に反応を進めることが可能となる。

## 【0018】

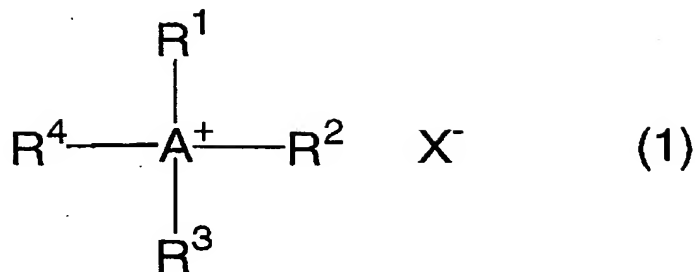
上記触媒は、4級アンモニウム塩および／または4級ホスホニウム塩であれば特に限定されない。具体的には、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラオクチルアンモニウムクロライド、テトラオクチルアンモニウムブロマイド、テトラオクチルアンモニウムヨードライド、トリブチルメチルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、トリラウリルメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、フェニルトリメチルアンモニウムクロライド、強塩基性イオン交換樹脂〔例えば、DIAION PA306、PA406、TSA-1200（以上、三菱化学社製）；ダウエックスMSA-1、ダウエックスSAR（以上ダウケミカル社製）；アンバーライトIRA-400T、アンバーライトIRA-410（以上、ロームアンドハース社製）〕などの4級アンモニウム塩；テトラメチルホスホニウムクロライド、テトラメチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラオクチルホスホニウムクロライド、テトラオクチルホスホニウムブロマイド、テトラメチルホスホニウムヨードライド、トリブチルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムクロライド、トリラウリルメチルホスホニウムクロライド、ベンジルトリブチルホスホニウムクロライド、などの4級ホスホニウム塩；が挙げられる。

## 【0019】

例えば、反応選択性が良好な点で、上記の4級アンモニウム塩および／または4級ホスホニウム塩の中でも、炭素数4以上の炭化水素残基を有するものが好ましく、より好ましくは、下記一般式（1）

【0020】

【化1】



【0021】

で示される4級アンモニウム塩および／または4級ホスホニウム塩が好適である。なお、上記式(1)中、Aは窒素原子またはリン原子を、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は炭化水素残基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ のうち、少なくとも1つは炭素数4以上の炭化水素残基である。また、 $X^-$ は対イオンを表している。

【0022】

なお、上記炭素数4以上の炭化水素残基としては、炭素数4以上の脂肪族アルキル基、脂環式アルキル基、またはアリール基が挙げられる。脂肪族アルキル基の場合は、分岐鎖を有していてもよく、脂環式アルキル基やアリール基の場合には、環上の1以上の水素が炭化水素残基で置換されていてもよい。さらに、炭素数4以上の炭化水素残基はポリマー鎖であっても構わない。 $R^1 \sim R^4$ は、2つ以上が炭素数4以上の炭化水素残基であることがより好ましく、3つ以上が炭素数4以上の炭化水素残基であることがさらに好ましく、4つ全てが炭素数4以上の炭化水素残基であることが特に好ましい。また、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つが炭素数4以上の炭化水素残基である場合、他の炭化水素残基（炭素数3以下の炭化水素残基）としては、例えば、炭素数3以下の脂肪族または脂環式アルキル基が挙げられる。この他、 $R^1 \sim R^4$ のいずれか2つの基が環構造（例えば、5員環や6員環など）を形成していても構わない。

【0023】

上記 $X^-$ に該当し得る陰イオンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン化物イオン；水酸化物イオン、有機酸のアニオン（カルボン酸アニオン、フェノキシアニオン類など）；無機酸のアニオン；などが挙げられる。無機酸

のアニオンとしては、硫酸イオン、亜硫酸イオン、亜硫酸水素イオン、亜リン酸イオン、ホウ酸イオン、シアニ化物イオン、炭酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオン、メタレートイオン（モリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、リントングステン酸イオン、メタバナジン酸イオン、ピロバナジン酸イオン、水素ピロバナジン酸イオン、ニオブ酸イオン、タンタル酸イオンなど）などが例示できる。これらの中でも、有機酸のアニオン、水酸化物イオン、ハロゲン化物イオンが好ましい。

#### 【0024】

さらに、本発明法では、出発物質である多価フェノール類およびオキシラン化合物、並びに上記触媒が溶媒に溶解または分散した状態（液体状態）で反応させて上記芳香族エーテル類を合成することが好ましい。よって、上記触媒としては、後述する溶媒に溶解し得るもの、すなわち均一系触媒が推奨される。溶媒への溶解性に着目すれば、例えば、上記一般式（1）における $R^1 \sim R^4$ のうち、炭素数4以上の炭化水素残基の炭素数が、22以下（より好ましくは12以下）であることが望ましい。

#### 【0025】

これらの要求を満足し、本発明法に特に好適な4級アンモニウム塩および／または4級ホスホニウム塩の具体例としては、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリブチルメチルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、トリラウリルメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、テトラオクチルアンモニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、トリブチルメチルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムクロライド、トリラウリルメチルホスホニウムクロライド、ベンジルトリブチルホスホニウムクロライド、テトラオクチルホスホニウムクロライドなどが挙げられる。

#### 【0026】

上記触媒の使用量は特に限定されず、使用する触媒の種類や製造コストの面から適宜設定すればよいが、例えば、多価フェノール類100質量部に対して、0.01～50質量部とすることが好ましく、0.05～40質量部とすることが

より好ましく、0.1～30質量部とすることがさらに好ましい。触媒量が上記範囲を下回ると、反応の進行が遅くなる傾向にあり、経済的に好ましくない場合がある。また、触媒量が上記範囲を超えても、反応速度の向上効果が飽和する傾向にあり、やはり経済的に好ましくない。

#### 【0027】

本発明法で使用する溶媒は、溶解度パラメーターが7.0以上20.0以下のものである。多価フェノール類とオキシラン化合物との反応の際に、このような溶媒を上記触媒と組み合わせて用いると、多価フェノール類の有するフェノール性水酸基の一部を残存させつつ反応を進めることが可能であり、上記芳香族エーテル類の生成の選択性が非常に高くなる。その理由は定かではないが、溶媒の溶解度パラメーターが上記範囲内の場合は、上記触媒の有する炭化水素残基〔上記一般式(1)における $R^1 \sim R^4$ 〕の溶解度パラメーターと近く、このことが反応選択性の向上に寄与しているものと考えられる。特に上記触媒において、上記一般式(1)における $R^1 \sim R^4$ のうち、少なくとも1つが炭素数4以上の炭化水素残基である場合は、該炭化水素残基と溶媒の溶解度パラメーターはより近くなるため、反応選択性がさらに向上する。

#### 【0028】

また、溶解度パラメーターが上記範囲内にある溶媒を用いた場合には、例えば生成物(上記芳香族エーテル類)が常温で固体のものでは、反応液から該生成物を晶析により取り出す際の調整が容易となる(後述する)。

#### 【0029】

なお、本発明でいう「溶解度パラメーター」( $\delta$ )とは、液体間の混合性の尺度を表す指標で、正則溶液理論における凝集エネルギー密度の平方根であり、下記式(2)で表される。

#### 【0030】

$$\delta = (\Delta E^V / V)^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 $V$ は溶媒のモル容積( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )を表し、 $\Delta E^V$ は25℃における溶媒の蒸発熱( $\text{cal/mol}$ )を表す。

#### 【0031】

上記溶媒は、溶解度パラメーターが上記範囲内にあるものであれば特に限定されないが、例えば、ペンタン ( $\delta = 7.0$ )、ヘキサン ( $\delta = 7.3$ )、ヘプタン ( $\delta = 7.4$ )、シクロヘキサン ( $\delta = 8.2$ )、酢酸ブチル ( $\delta = 8.5$ )、*o*-キシレン ( $\delta = 8.8$ )、*p*-キシレン ( $\delta = 8.8$ )、トルエン ( $\delta = 8.9$ )、テトラヒドロフラン ( $\delta = 9.1$ )、酢酸エチル ( $\delta = 9.1$ )、ベンゼン ( $\delta = 9.2$ )、メチルエチルケトン ( $\delta = 9.3$ )、ジクロロメタン ( $\delta = 9.7$ )、1,2-ジクロロエタン ( $\delta = 9.8$ )、シクロヘキサノン ( $\delta = 9.9$ )、アセトン ( $\delta = 9.9$ )、1,4-ジオキサン ( $\delta = 10.0$ )、ピリジン ( $\delta = 10.7$ )、エチレングリコールモノメチルエーテル ( $\delta = 11.4$ )、1-ブタノール ( $\delta = 11.4$ )、2-プロパノール ( $\delta = 11.5$ )、アセトニトリル ( $\delta = 11.9$ )、ジメチルスルホキシド ( $\delta = 12.0$ )、ジメチルホルムアミド ( $\delta = 12.1$ )、エタノール ( $\delta = 12.7$ )、メタノール ( $\delta = 14.5$ )、エチレングリコール ( $\delta = 14.6$ )、エチレンカーボネート ( $\delta = 14.7$ ) などが例示できる。このような溶媒の溶解度パラメーターは、例えば「A. F. M. Burton, Chemical Reviews, 1975, Vol. 75, No. 6, p 731-753」に開示されている。

### 【0032】

本発明法では、これら例示の溶媒を1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上の溶媒を混合する場合には、混合溶媒の溶解度パラメーターが上記範囲内であればよく、混合される各溶媒の溶解度パラメーターは特に限定されない。混合溶媒の溶解度パラメーター  $\delta_{\text{mix}}$  は下記式 (3) により求められる。

$$\delta_{\text{mix}} = \frac{(x_1 V_1 \delta_1 + x_2 V_2 \delta_2 + \cdots + x_n V_n \delta_n)}{(x_1 V_1 + x_2 V_2 + \cdots + x_n V_n)} \quad (3)$$

ここで、 $n$  は混合する溶媒の種類を表し、 $x$ 、 $V$ 、 $\delta$  は、各溶媒のモル分率、モル容積、溶解度パラメーターを表す。

### 【0033】

なお、使用する溶媒の溶解度パラメーターが上記下限値を下回ると、多価フェノール類の溶解度が小さく濃度が薄くなるために上記芳香族エーテル類の生産性

が低くなる。好ましい下限値は 8.0、さらに好ましい下限値は 8.5 である。他方、溶解度パラメーターが上記上限値を超えると、上記触媒の有する炭化水素残基の溶解度パラメーターとの差が大きくなり、本発明法の効果である上記芳香族エーテル類の選択性が低下する傾向にある。好ましい上限値は 12.5、より好ましい上限値は 11.5、さらに好ましい上限値は 10.5 である。上記の溶媒の中でも、例えば、酢酸ブチル ( $\delta = 8.5$ )、トルエン ( $\delta = 8.9$ )、メチルエチルケトン ( $\delta = 9.3$ )、1,4-ジオキサン ( $\delta = 10.0$ ) などが特に好ましい。

#### 【0034】

上記溶媒の使用量は特に限定されず、使用する溶媒の種類などに応じて適宜設定すればよいが、例えば、多価フェノール類が溶解した溶液中の多価フェノール類の濃度を 1 質量% 90 質量% 以下とすることが好ましい。多価フェノール類濃度が上記下限値を下回ると、反応の進行が遅くなり生産性が低下する傾向にある。より好ましい下限値は 5 質量%、さらに好ましい下限値は 10 質量% である。他方、上記上限値を超えると、副反応が生じ易くなり、上記芳香族エーテル類の選択性が低下する傾向にある。より好ましい上限値は 80 質量%、さらに好ましい上限値は 70 質量%、特に好ましい上限値は 60 質量% である。

#### 【0035】

また、本発明法における上記反応の形態は特に限定されず、例えば上記反応をバッチ方式で実施してもよく、連続方式で実施しても構わない。連続方式の場合は触媒を反応釜内に懸濁させることもでき、触媒を固定床として反応原料を通過させることで反応を進行させることもできる。また、本発明法では、原料は反応中に均一に混合していることが好ましいが、反応できる状態にある限り 2 層に分離していても構わない。

#### 【0036】

上記芳香族エーテル類を合成する際の、多価フェノール類とオキシラン化合物との組成比は特に制限されないが、多価フェノール類が有するフェノール性水酸基のうち、オキシラン化合物を付加させるフェノール性水酸基 1 モルに対し、オキシラン化合物を 0.1 モル以上 2 モル以下とすることが一般的である。上記下

限値を下回ると、反応の進行が遅くなり、上記芳香族エーテル類の生産性が低下する傾向にある。より好ましい下限値は0.5モルであり、さらに好ましい下限値は0.8モルである。他方、上記上限値を超えると、副反応が生じ易くなり、上記芳香族エーテルの選択性が低下する傾向にある。より好ましい上限値は1.5モルであり、さらに好ましい上限値は1.2モルである。

#### 【0037】

多価フェノール類とオキシラン化合物とを反応させる際の温度は特に限定されず、使用する触媒の種類などに応じて適宜設定すればよいが、例えば、0℃以上180℃以下とすることが一般的である。温度が上記下限値を下回ると、反応の進行が遅くなり生産性が低下する傾向にある。より好ましい温度の下限値は20℃、さらに好ましい下限値は40℃である。他方、温度が上記上限値を超えると、副反応が生じ易くなり、上記芳香族エーテル類の選択性が低下する傾向にある。より好ましい上限値は150℃、さらに好ましい上限値は120℃、特に好ましい上限値は100℃である。

#### 【0038】

反応の際の圧力は特に限定されず、使用するオキシラン化合物の種類などに応じて適宜設定すればよい。例えば、オキシラン化合物としてエチレンオキサイドを使用する場合には、不活性ガスで加圧することが、エチレンオキサイドの溶媒への溶解度を大きくし、反応効率を高め得るために好ましい。また、圧力の上限については、反応装置のコスト面から制約される。

#### 【0039】

上記反応を実施する系内の雰囲気は、使用するオキシラン化合物の種類などに応じて適宜設定すればよい。通常、オキシラン化合物には爆発の危険性があるため、不活性ガス雰囲気（例えば、窒素雰囲気）とすることが好ましい。また、多価フェノール類は酸素の存在によりキノン類に酸化され易いため、かかる面から不活性ガス雰囲気とすることが推奨される。

#### 【0040】

なお、上記芳香族エーテル類の合成の際には、多価フェノール類の全量とオキシラン化合物の全量を混合して反応させることも可能であるが、該反応は発熱反

応であるため、多価フェノール類にオキシラン化合物を逐次投入する方法を採用することが好ましい。したがって、本発明法を実施する反応装置は、反応温度や反応圧力を上記好適範囲内に設定可能であり、さらに反応系内を不活性ガス雰囲気にし得ると共に、オキシラン化合物を逐次投入することができる装置を採用することが望ましい。なお、オキシラン化合物を逐次投入する場合の投入速度は特に限定されず、使用する装置の除熱能力などに応じた速度とすればよい。

#### 【0041】

また、多価フェノール類とオキシラン化合物との好適な反応時間は、上述の各反応条件に応じて変動するが、例えば、1～24時間とすることが一般的であり、1～12時間とすることが、生産性の観点からより好ましい。

#### 【0042】

上記反応を終了して得られる反応液は、用途に応じてそのまま使用してもよく、必要に応じて溶媒を除去した混合物（未反応物や副生物を含む）として、あるいは精製により上記芳香族エーテル類を取り出して使用することも可能である。精製方法は特に限定されず、公知の各種精製方法の中から、使用した触媒などに応じて適宜選択すればよい。例えば、蒸留による方法、晶析による方法、カラムを用いる方法などが採用できる。

#### 【0043】

例えば、上記芳香族エーテル類が常温で固体の場合には、本発明法で用いる溶媒中において、反応終了後の加温状態では溶液状態であり、該溶液を冷却すれば結晶が析出するように、反応時または反応直後の溶媒量（溶液濃度）を調整することが容易であり、これにより精製が簡易且つ良好に達成できる。この場合の各種条件は、使用する溶媒の種類に応じて適宜決定すればよい。

#### 【0044】

生成した上記芳香族エーテル類は、上記の反応液や混合物、あるいは精製して目的化合物（芳香族エーテル類）の純度を高めた状態で、希釈剤、安定剤などを加えて保存や輸送を行うことができる。

#### 【0045】

本発明法によって製造される芳香族エーテル類 [好ましくはフェノール性水酸



基を有するフェニルヒドロキシアルキルエーテル類、より好ましくは、*o*-ヒドロキシアルコキシフェノール類] は、分子内にフェノール性水酸基とアルコール性水酸基を有するため、これらの官能基に基づく特性を利用して、様々な用途に適用し得る。例えば、高沸点溶媒（常温で液体のもの）、各種化学品の原料などの用途がある。

#### 【0046】

また、フェノール性水酸基の殺菌作用を利用して、香粧品分野や医薬品分野での用途もあり、例えば、安全性の高い皮膚外用剤として有用である。さらに、集積回路作成用レジスト組成物としての用途もあり、かかる組成物は、良好な解像度、焦点深度、現像性を有し、且つ感度、レジストパターン断面形状および保存安定性に優れるものとなる。さらに自動車の防食用のプライマーコーティングなどに使用されるカチオン性電着塗装組成物への用途もある。この場合、カチオン電着塗装組成物に用いられるポリイソシアネートのキャップ剤として利用される。

#### 【0047】

##### 【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施をすることは、全て本発明の技術的範囲に包含される。なお、本実施例で用いる「%」は、特に断らない限り質量基準である。

#### 【0048】

##### 実施例 1

下記手順に従い、カテコールのモノ（ヒドロキシプロピル）エーテル [*o*-ヒドロキシプロポキシフェノール] の合成を行った。50 ml ガラス製耐圧容器に、カテコール：5.00 g、プロピレンオキサイド：3.16 g、溶媒としてトルエン（ $\delta = 8.9$ ）：10.0 g、および触媒としてテトラメチルアンモニウムクロライド：88 mg を仕込んだ後、気相部を窒素置換し密閉した。このガラス製耐圧容器を 100℃ のオイルバスに入れ、振とうしながら 4 時間反応を行った。こうして得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、下記に定義す

るカテコール転化率、モノ（ヒドロキシプロピル）エーテル（モノ体）およびビス（ヒドロキシプロピル）エーテル（ビス体）選択率、並びにモノ体収率を求めた。

カテコール転化率（％）

$$= 100 \times (\text{消費されたカテコールのモル数} / \text{供給したカテコールのモル数})$$

モノ体（ビス体）選択率（％）

$$= 100 \times [\text{生成したモノ体（ビス体）のモル数} \\ / \text{消費されたカテコールのモル数}]$$

モノ体収率（％）

$$= (\text{カテコール転化率}) \times (\text{モノ体選択率}) \div 100$$

結果を表1に示す。

#### 【0049】

実施例2、3

触媒を、テトラブチルアンモニウムブロマイド：258mg（実施例2）、あるいはテトラオクチルアンモニウムブロマイド：437mg（実施例3）に変更した以外は、実施例1と同様にしてカテコールのモノ（ヒドロキシプロピル）エーテル〔*o*-ヒドロキシプロポキシフェノール〕の合成を行い、実施例1と同様にして生成物（反応液）の分析を行った。結果を表1に示す。

#### 【0050】

実施例4～6

触媒をテトラオクチルアンモニウムブロマイド：437mgとし、溶媒を、酢酸ブチル（ $\delta = 8.5$ ）（実施例4）、エチレングリコールモノメチルエーテル（ $\delta = 11.4$ ）（実施例5）、あるいはジメチルホルムアミド（ $\delta = 12.1$ ）（実施例6）に変更した以外は、実施例1と同様にしてカテコールのモノ（ヒドロキシプロピル）エーテル〔*o*-ヒドロキシプロポキシフェノール〕の合成を行い、実施例1と同様にして生成物（反応液）の分析を行った。結果を表1に示す。

#### 【0051】

比較例

触媒をテトラオクチルアンモニウムブロマイド：437mgとし、溶媒を水（ $\delta = 23.4$ ）に変更した他は、実施例1と同様にしてカテコールのモノ（ヒドロキシプロピル）エーテル [o-ヒドロキシプロポキシフェノール] の合成を行い、実施例1と同様にして生成物（反応液）の分析を行った。結果を表1に示す。

【0052】

【表 1】

	触媒	溶媒		反応液の分析結果			
		種類	$\delta$	カテコール転化率 (%)	モノ体選択率 (%)	ビス体選択率 (%)	モノ体収率 (%)
実施例 1	$\text{Me}_4\text{NCl}$	トルエン	8.9	81.3	84.9	15.1	69.0
実施例 2	$\text{Bu}_4\text{NBr}$	トルエン	8.9	88.2	84.2	15.8	74.2
実施例 3	$\text{Oc}_4\text{NBr}$	トルエン	8.9	85.4	85.1	14.9	72.6
実施例 4	$\text{Oc}_4\text{NBr}$	酢酸ブチル	8.5	84.3	85.7	14.3	72.2
実施例 5	$\text{Oc}_4\text{NBr}$	EGMME	11.4	84.8	83.7	16.3	70.9
実施例 6	$\text{Oc}_4\text{NBr}$	DMF	12.1	74.2	81.2	18.8	60.2
比較例	$\text{Oc}_4\text{NBr}$	水	23.4	63.0	88.9	11.1	56.0

【0053】

表 1 において、「 $\text{Me}_4\text{NCl}$ 」はテトラメチルアンモニウムクロライドを、「 $\text{Bu}_4\text{NBr}$ 」はテトラブチルアンモニウムブロマイドを、「 $\text{Oc}_4\text{NBr}$ 」はテトラオクチルアンモニウムブロマイドを、「EGMME」はエチレングリコー

ルモノメチルエーテルを、「DMF」はジメチルホルムアミドを、「 $\delta$ 」は溶解度パラメーターを、「モノ体」はカテコールのモノ（ヒドロキシプロピル）エーテルを、「ビス体」はカテコールのビス（ヒドロキシプロピル）エーテルを、夫々意味している。

#### 【0054】

表1から分かるように、適切な溶媒を採用して合成を行った実施例1～6では、カテコール転化率が良好であり、目的とするカテコールのモノ（ヒドロキシプロピル）エーテルの収率も高い。

#### 【0055】

これに対し、比較例は不適切な溶媒を採用して合成を行った例である。すなわち、溶解度パラメーターの値が大きな溶媒である水（ $\delta = 23.4$ ）を用いた場合には、カテコール転化率が非常に低く、また、目的とするカテコールのモノ（ヒドロキシプロピル）エーテルの収率も極端に低い。

#### 【0056】

##### 【発明の効果】

本発明は以上のように構成されており、多価フェノール類とオキシラン化合物を反応させるに当たり、特定の触媒と溶媒を組み合わせることで、多価フェノール類が有していたフェノール性水酸基の一部を残存させて、フェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類を高い収率で合成し得る製造方法が提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多価フェノール類とオキシラン化合物から、フェノール性水酸基とアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類を、高い収率で簡易に製造し得る方法を提供する。

【解決手段】 多価フェノール類とオキシラン化合物を反応させてフェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類を合成するに当たり、溶解度パラメーターが7.0～20.0の溶媒の存在下で、4級塩を触媒として前記反応を行うことを特徴とするフェノール性水酸基およびアルコール性水酸基を有する芳香族エーテル類の製造方法である。

特願 2003-122646

出願人履歴情報

識別番号

[000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒
2. 変更年月日 2000年12月 6日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒